

### 3 Izomerie

Izomerie je jev, kdy sloučeniny mají *stejný* *sumární* vzorec, ale *různou* *strukturu* nebo *prostorové uspořádání*. Takové sloučeniny se nazývají *izomery*. Různá struktura podmiňuje různé fyzikální a chemické vlastnosti izomerů.

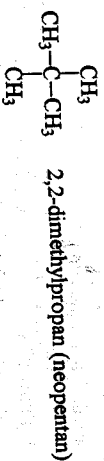
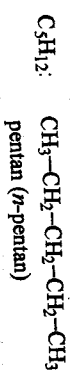
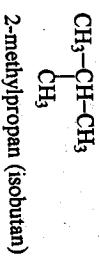
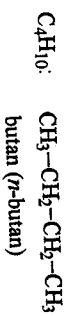
#### 3.1 Konstituční (strukturní) izomerie

Konstituční izomery mají *stejný* *sumární* vzorec, ale *různý* *strukturní* vzorec. Liší se svou konstitucí, tj. pořadím atomů a pořadím a druhem vazeb v molekulách.

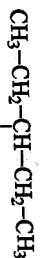
##### 3.1.1 Řetězová izomerie

Izomery se liší *uspořádáním* (varem) uhlíkového řetězce, ale patří ke stejné homologické řadě.

Příklady:

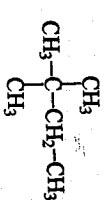


hexan (*n*-hexan)

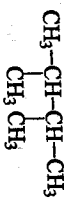


2-methylpentan (isohexan)

3-methylpentan



2,2-dimethylbutan



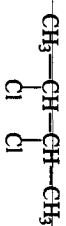
2,3-dimethylbutan

Přífix *iso-* se užívá k označení methylové skupiny na druhém uhlíkovém atomu v řetězci.

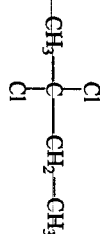
#### 3.1.2 Polohová izomerie

Polohové izomery se liší *polohou substituents* nebo *polohou násobné vazby* v molekule.

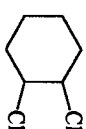
Příklady:



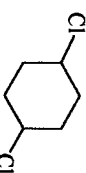
2,3-dichlorbutan



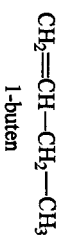
2,2-dichlorbutan



1,2-dichlorcyclohexan



1,4-dichlorcyclohexan



1-buten



2-buten



1,4-pentadien



1,3-pentadien

#### 3.1.3 Skupinová (funkční) izomerie

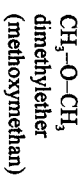
Skupinové izomery se liší *typem funkční skupiny*, a proto patří k různým homologickým řadám. Mají velmi rozdílné chemické i fyzikální vlastnosti.

Příklady:

1) alkohol a ether



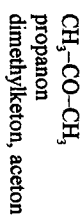
ethanol



2) aldehyd a keton



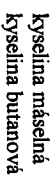
propanal



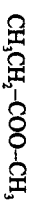
3) karboxylová kyselina a estery



kyselina máslá

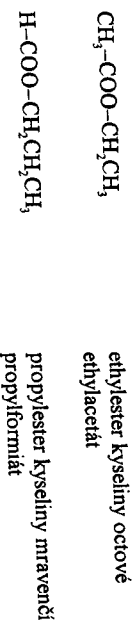


S kyselinou máslou jsou izomerní tyto estery:



methyl ester kyseliny propionové

methylpropionát



### 3.1.4 Tautomerie

Tautomery se liší *polohou vodíku a typem a polohou dvojně vazby*. Uhlíkový řetězec je stejný. Obě formy (tautomery) jsou v dynamické rovnováze a podle podmínek se mohou vzájemně přeměňovat (přesmykovat).

Tautomery mají stejný empirický a molekulový vzorec, ale různé strukturní a racionální vzorec.

Příklad: aldehydy a ketony vykazují **keto-enol** tautomerii



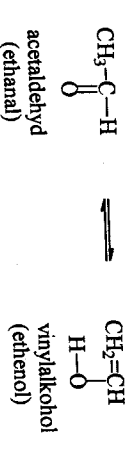
**keto forma**  
(obsahuje karbonylovou skupinu  $\text{C}=\text{O}$ )

**enol forma**  
(obsahuje dvojnou vazbu **-en** a hydroxyskupinu **-OH -ol**)



dimethylketon  
propanon

2-propenol



acetaldehyd  
(ethanal)

vinylalkohol  
(ethenol)

### ☛ Cvičení:

- 1) Co jsou izomery?
- 2) Jaké typy konstituční izomerie znáte? Jak se vzájemně liší?
- 3) Napište racionální vzorec všech řetězcových izomerů heptanu  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , a pojmenujte je.
- 4) Napište všechny polohové izomery:
  - a) dichloropropanu
  - b) hexadienu
  - c) dimethylcyklohexanu
  - d) 2-methylpropanu
- 5) Co jsou tautomery? Jaké typy tautomerů znáte?
- 6) Která z uvedených sloučenin tvoří jen jeden monohalogenderivát?
  - a) propin
  - b) propan
  - c) 2,2-dimethylpropan
  - d) 2-methylpropan
- 7) Kolik alkylů můžeme odvodit od *n*-pentanu?
- 8) Jaký typ izomerů jsou pentan a isopentan?
- 9) Napište všechny polohové a všechny řetězové izomery pentenu.

- 10) 1-buten a cyklobutan jsou:
  - a) izomery konstituční
  - b) izomery konfiguraci
  - c) nejsou izomery
  - d) jsou homology
- 11) Hexan a cyklohexan jsou:
  - a) izomery konfigurační
  - b) nejsou homology
  - c) nejsou izomery
  - d) jsou izomery konstituční

### 3.2 Konfigurační izomerie (stereoizomerie)

Stereoizomery (prostorové izomery) se liší pouze prostorovým uspořádáním (*konfigurací*) atomů nebo jejich skupin. Mají proto různé konfigurační (geometrický) vzorec.

#### 3.2.1 Geometrická izomerie (cis - trans)

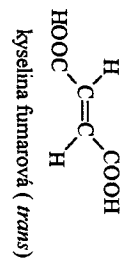
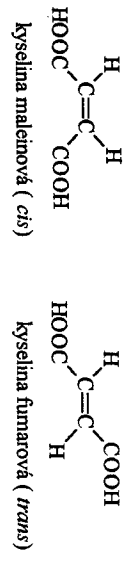
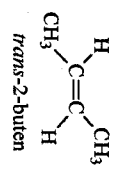
Izomery *cis - trans* se liší konfigurací substituentů na dvojně vazbě nebo na cyklu. Mají rozdílné fyzikální i chemické vlastnosti. Tento typ izomerie se vyskytuje u některých sloučenin s dvojnou vazbou a u substituovaných nebo rozvětvených cykloalkanů.

*cis*-izomer: substituenty jsou *na stejné* straně dvojně vazby nebo roviny kruhu

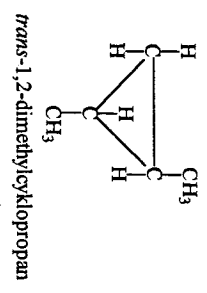
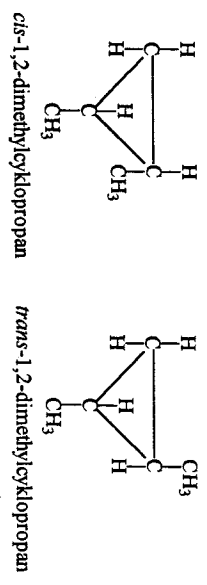
*trans*-izomer: substituenty leží *na opačných* stranách dvojně vazby nebo roviny kruhu

Příklady:

a) *alkeny* - dvojná vazba není volně otáčivá. Jsou-li na každém uhlíku dvojně vazby vázané substituenty nebo radikály, pak existují dva izomery *cis* a *trans*.

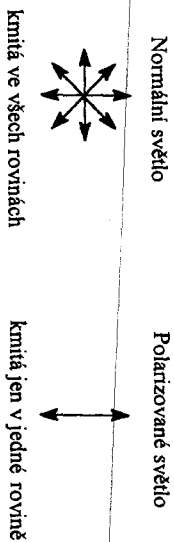


c) *cykloalkany* - volná rotace substituentů kolem jednoduché vazby je v cyklu omezena, což je příčinou existence *cis-trans* izomerie u cykloalkanů.



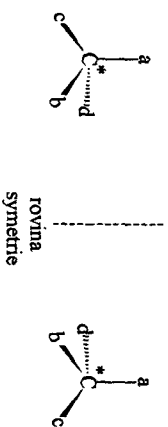
### 3.2.2 Optická izomerie (chiralita)

Některé organické sloučeniny mají schopnost *otáčet rovinu polarizovaného světla*. Tato schopnost se nazývá *optická aktivita*, takové sloučeniny jsou *opticky aktivní*.



Optická aktivita se vyskytuje u molekul, které nemají rovinu ani střed symetrie. Většina opticky aktivních látek obsahuje v molekule alespoň jeden **asymetrický uhlíkový atom (chirální uhlík, chirální centrum)**. Asymetrický uhlík je atom, který váže *čtyři různé substituenty*. Ve vzorcích jej označujeme C\*.

V uspořádání substituentů na asymetrickém uhlíku mohou nastat dvě možnosti:



Tyto dvě formy jsou *zrcadlovými obrazy* a ani otáčením v prostoru je nelze ztožnit. Je mezi nimi chirální vztah, stejný jako je vztah mezi pravou a levou rukou (staročesky chira = ruka). Takové optické izomery se nazývají **enantiomery** nebo také **optické antipody**. Většina jejich fyzikálních i chemických vlastností je stejná, enantiomery se však liší ve své optické aktivitě. Mohou se lišit také v biochemických reakcích.

Optické antipody otáčejí rovinu polarizovaného světla o *stejný úhel, ale opačným směrem*.

*Otáčivost* opticky aktivních sloučenin zjišťujeme měřením v *polarimetru*. Určujeme směr otáčení a velikost úhlu otočení.

*Pravotočivý* antipod - otáčí rovinu polarizovaného světla **doprava**.

Označujeme jej (+)



*Levotočivý* antipod - otáčí rovinu polarizovaného světla **doleva**.

Označujeme jej (-)



Směs dvou optických antipodů o stejné koncentraci (ekvimolární směs) se nazývá **racemická směs** nebo **racemat**. Tato směs je *opticky inaktivní*, protože optické účinky obou antipodů se navzájem ruší.

Pro vyjádření **konfigurace na asymetrickém uhlíku** používáme označení **D-** a **L-**. Tato písmena nesouvisí se směrem otáčení roviny polarizovaného světla! Opticky aktivní látky mohou mít označení **D(+)**, **D(-)**, **L(-)** nebo **L(+)**.

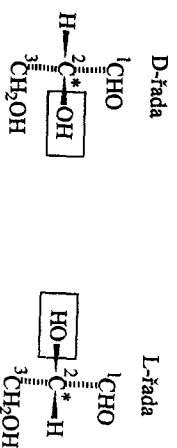
Pro znázornění **D-** a **L-** forem se používá standardní **Fischerova projekce**, pro kterou platí tato pravidla:

- uhlík č. 1 je nahore
- vertikální vazby daného C\* směřují dozadu (pod rovinu nákresny)
- horizontální vazby daného C\* směřují dopředu (před rovinu nákresny)

Podle konfigurace na asymetrickém uhlíku označujeme optické izomery:

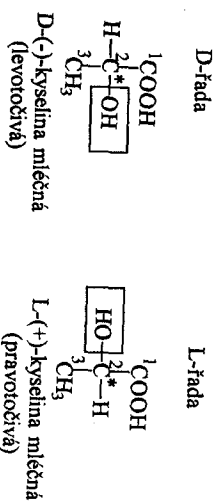
**D-** (dexter) - funkční skupina je *napravo*  
**L-** (laevus) - funkční skupina je *naľavo*

LEVIS



**D-(+)-glyceraldehyd**  
 (pravotočivý)  
 (šárkované vazby směřují dozadu, zesílené dopředu)

**L-(-)-glyceraldehyd**  
 (levotočivý)



Je-li v molekule několik chirálních uhlíků, formu **D-** nebo **L-** určíme podle konfigurace na *posledním chirálním uhlíku*, tj. na chirálním uhlíku s nejvyšším lokantem (kap. 8.1.1).

S optickými antipody se setkáváme i v biochemii. V živých organismech se například vyskytují pouze **L-aminokyseliny**, ale jenom **D-cukry**. Enzymy mají schopnost tyto struktury rozlišit.

### 3.3 Konformace

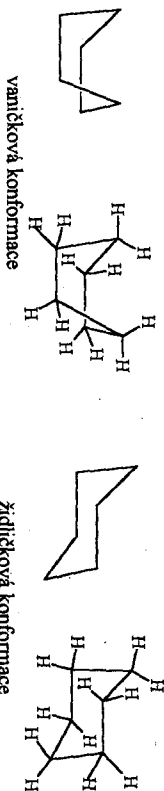
Konformace jsou *různá prostorová uspořádání* molekul stejné sloučeniny. Tyto formy se nazývají *konformery*. Vznikají *rotací* jednotlivých částí molekuly *kolem* *jednoduchých* vazeb.

Konformery mají rozdílnou potenciální energii. Čím jsou nezávažnější interakce uvnitř molekuly *slabší* (atomy a jejich skupiny *co nejvíce od sebe*), tím je molekula *stabilnější*. Konformer s *nejnižší* potenciální energií je *nejstabilnější*.

Mezi konformery se *ustavuje rovnováha*. Při určité teplotě vzniká *směs* konformerů, ve které *převládá* konformer, který je při dané teplotě *nejstabilnější*.

Například *cykloalkany*, počínaje *cyklohexanem*, se vyskytují v *několika* konformacích. Energeticky *nejlehčí* a tedy *nejstabilnější* konformace *cyklohexanu* je *konformace ždídková*, naopak *energeticky* *nejbohatší* je *konformace vaničková*. S *rostoucí* teplotou bude tedy *různí* poměrně *zastoupení* *vaničkové* konformace ve směsi.

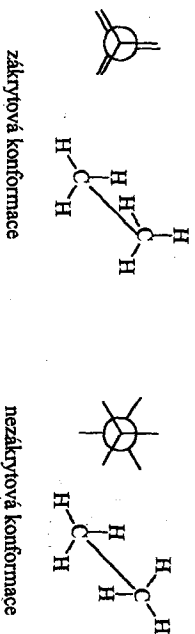
Příklad: konformace *cyklohexanu*



Podobné konformace se vyskytují například u sacharidů se *šestičlennými* *cykly*.

U *ethanu* má *nejnižší* potenciální energii ze všech možných konformací *konformace nezakrytá*, *nejvyšší* naopak *konformace zakrytá*.

Příklad: konformace *ethanu*

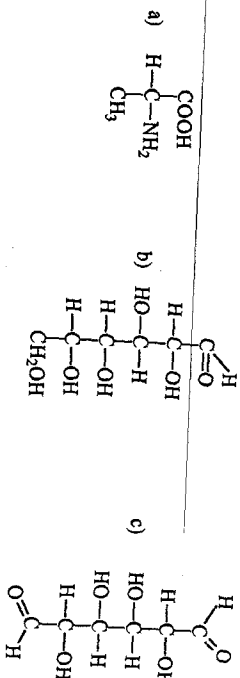


Poznámka: Některé *autoti* *řadí* konformery *mezi* *prostorové* *izomery* (*stereoizomery*).

• *Cvičení:*

- 1) Čím se liší *stereoizomery*? Jaké *typy* *stereoizomerie* znáte?
- 2) U kterých *sloučenin* existuje *geometrická* (*cis-trans*) *izomerie*?
- 3) Čím se liší *cis* a *trans* *izomery*?
- 4) Nakreslete *vzorce* *geometrických* *izomerů* *2-pentenu* a *pojmenujte* je.
- 5) Co je *optická* *aktivita*? Které *sloučeniny* jsou *opticky* *aktivní*?
- 6) Co jsou *enantiomery*? Co jsou *optické* *antipody*? Co je *racemická* *směs*?
- 7) Napište *racionální* *vzorec* *nejjednoduššího* *uhlovodíku*, který *obsahuje* *asymetrický* *uhlík*.

- 8) Které z uvedených *sloučenin* mohou mít *zakrytá* *konformace*:  
  - a) *propan*
  - b) *propen*
  - c) *1-buten*
  - d) *1,2,3-butatrien*
- 9) V uvedených *sloučeninách* *označte* *chirální* *uhlíky*. Ke každé *sloučenině* *napište* *její* *enantiomer* a *označte* *formu* *D- a L-*.



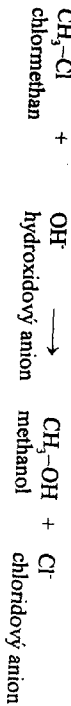
## 4 Reakce organických sloučenin

### 4.1 Typy reakcí podle průběhu

#### a) *Substituce* (*nahrazení, změna*)

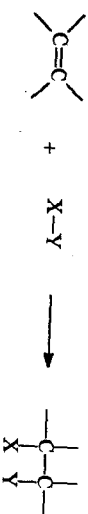
Při *substituci* se *nahrazuje* *jeden* nebo *více* *atomů* nebo *skupin* *vázaných* na *uhlík* *jiným* *atomen* nebo *funkční* *skupinou*. *Hybridizace* *atomu* *uhlíku* v *reakčním* *centru* se *nemění*, *násob-*  
*nost* *vazby* se *nemění*.

*Substituce* je *charakteristická* pro *nasyčené* a *aromatické* *uhlovodíky*.



#### b) *Adice*

Při *adici* se *další* *atomy* *váží* na *násobné* *vazby*. *Dvě* *částice* se *spojí* v *jednu*. *Násobnost* *vazby* *klesá*, *hybridizace* *atomů* *uhlíku* v *reakčním* *centru* se *zvyšuje* (*sp<sup>2</sup> → sp<sup>3</sup>* nebo *sp → sp<sup>3</sup>*). *Adice* je *charakteristická* pro *nenasycené* *uhlovodíky*.



Podle toho, která *látka* se *aduje*, *rozdělujeme* *tyto* *adice*:

- hydrongenace* - *adice* *vodíku* *H<sub>2</sub>*
- halogenace* - *adice* *halogenu* *X<sub>2</sub>* (*stejný* *termín* *však* *může* *být* *použit* *i* *pro* *substituci*)
- hydróhalogenace* - *adice* *halogenovodíku* *HX*
- hydratace* - *adice* *vody*
- polymerizace* - *je* *mnohonásobná* *adice* *nenasyčených* *molekul* (*monomerů*). *Vznikají* *polymery* (*makromolekulární* *látky*)



## 1. Izomerie

### 1.1.2.2. DI-, TRI-, TETRA-SUBSTITUOVANÉ ALKENY

Prostorové uspořádání substituentů je třeba definovat obecnějším způsobem. Podle názvoslovných pravidel E, Z se stanoví pořadí priority substituentů vázaných na dvojnou vazbu.

Cahn-Ingold-Prelogova pravidla stanoví posloupnost priority:

1. Atomy C vázané dvojnou vazbou uvažujeme samostatně. Na každém C seřadíme substituenty

(přímo vázané na atom C s dvojnou vazbou) podle klesajícího protonového síla Z.

Atom s vyšším Z má vyšší priority než atom s nižším Z (př. Br > Cl > O > N > C > H).

#### Příklad

Pojmenujte sloučeninu, jejíž racionální vzorec je:

vyšší priority      nižší priority



vyšší priority      nižší priority

Pro substituenty s vyšší prioritou, které jsou vázány na opakovanou stranu roviny určené dvojnou vazbou, používáme označení (Z) (entgegen = proti).

Název je (Z)-2-chlorbut-2-en.

#### Příklad

Pojmenujte sloučeninu, jejíž racionální vzorec je:

nižší priority



vyšší priority

Pro substituenty s vyšší prioritou, které jsou vázány na stejnou stranu roviny určené dvojnou vazbou, používáme označení (Z) (zusammen = spolu).

Název je (Z)-2-chlorbut-2-en.

#### poznámka

Pro znázornění dvojných vazb na nákrese není potřeba zvláštní konvence, protože jde o rovinnou strukturu (hybridizace sp<sup>2</sup>).

2. Pokud se nepodaří stanovit posloupnost priority posouzením prvních atomů v substituentech (tzn. přímo vázaných k atomům C dvojných vazb), posuzují se druhé, třetí atd. atomy ve směru od dvojných vazb tak dlouho, dokud se nenajde první rozdíl.

#### Příklad

Určete priority substituentů: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> a -CH<sub>3</sub>.

Podle pravidel:

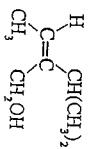
1. Oba substituenty jsou ekvivalentní, na první pozici je atom C.
2. Ethyl má vyšší priority než methyl, poněvadž na druhé pozici je C, methyl má jako druhé atomy pouze H.

## 34 PŘÍKLOP

#### Příklad

Určete konfiguraci sloučeniny, jejíž vzorec je:

nižší priority



- k atomu C je vázán C, C, H ⇒ nižší priority

- k atomu C je vázán O, H, H ⇒ vyšší priority

vyšší priority

Dva substituenty s vyšší prioritou jsou vázány na stejnou stranu roviny určené dvojnou vazbou ⇒ konfigurace (Z).

3. Atomy vázané násobnou vazbou se považují za ekvivalentní počtu atomů vázaných jednoduchou vazbou:



je ekvivalentní

atom C je vázán k H, O, O

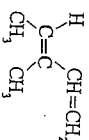
atom C je vázán k H, O, O



Je-li atom O vázán dvojnou vazbou, počítáme ho 2krát.

#### Příklad

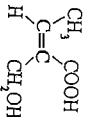
Pojmenujte sloučeninu, jejíž racionální vzorec je:



Název: (E)-3-methylpenta-1,3-dien

#### Příklad

Pojmenujte sloučeninu, jejíž racionální vzorec je:



Název: (Z)-2-(hydroxymethyl)but-2-enová kyselina.

#### poznámka

Podle pravidla 3 má vyšší priority -COOH.

## 1.3. Stereochemie

etrické uspořádání na sp<sup>3</sup> hybridizovaném atomu C umožňuje další typ konfigurací izomerie, v níž se omery s rozdílným prostorovým uspořádáním k sobě mohou mít jako předměti a jeho zrcadlový obraz, tzn. ko prava a levá ruka. Zadrným způsobem nelze dosáhnout toho, aby se kryly a ztotožnily.

1. Izomerie

1.1.1. Stereochemie alkanů a cykloalkanů

Stereochemie – zabývá se studiem molekul v trojrozměrném prostoru  
Přesná trojrozměrná struktura molekuli je často rozhodující pro určení jejích vlastností, chemické reaktivity, biologické aktivity.

Alkany – možná volná rotace kolem jednovalné vazby C-C, tím se mění vzájemný prostorový vzhled substituentů na jednom atomu C vzhledem k substituentům na druhém atomu C. Různá **prostorová uspořádání** vyplývající z rotace, se nazývají **konformace**.

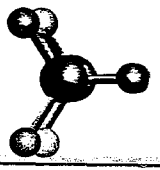
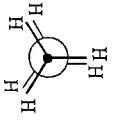
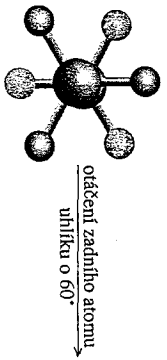
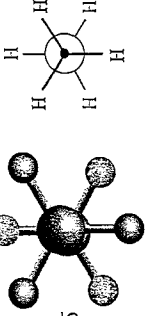
Určelou konkrétní konformaci označujeme jako **konformer** (konformační izomer).  
Na rozdíl od konstitučních izomerů (lišících se pořadím atomů) mají rozdílné konformery **konstituční** vzájemně, ale různé uspořádání v prostoru. Někdy se tedy o skutečnou izomerii, ale o různé **prostorové uspořádání** stejné struktury.

Při rotaci dvou substituovaných atomů kolem vazby  $\sigma$  můžeme dosáhnout nekonečného množství různých konformací, které se liší energií.

Konformace ethanu: extrémní prostorová uspořádání molekuly ethanu jsou dvě:

nesouhlasná (střídavá) konformace anti-

souhlasná (zákrtyrová) konformace syn-



ethan – střídavá konformace

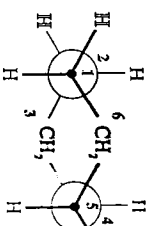
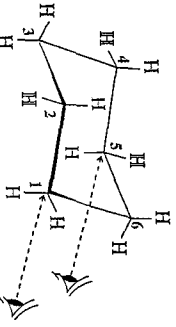
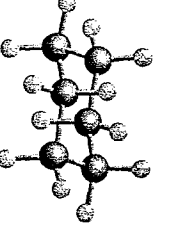
ethan – zákrtyrová konformace

Stabilnější (energeticky nejlépe) je **nesouhlasná konformace**, v níž jsou všechny vazby C-H maximálně vzdáleny  $\Rightarrow$  nejmenší odpuzivé síly.

Konformace cyklohexanu: cykly jsou prostorově deformovány, čímž jsou zkráceny pnutí. Cyklohexan existuje ve dvou konformacích:

• židličková kuličkový model

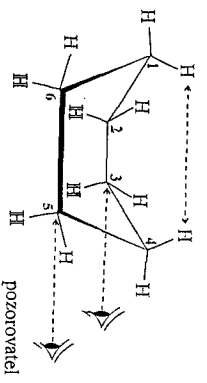
Newmanova projekce



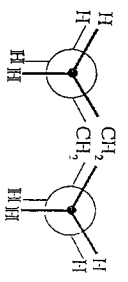
pozorovatel

vaničková

sterické pnutí atomů vodíku na C1 a C4

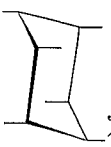


pozorovatel



Newmanově projekci je vidět, že židličková konformace cyklohexanu nemá žádné pnutí (sousední vazby -H jsou ve střídavé konformaci)  $\Rightarrow$  židličková konformace je **stálejší než vaničková**.

Jednodušený náčrt židličkové konformace: axiální vazby (kolmé na rovinu cyklu): po jedné na každém atomu C, uspořádány střídavě nahoru a dolů



ekvatoriální vazby (přibíhají v rovině cyklu): po jedné na každém atomu C, tvoří tři skupiny dvou rovnoběžných vazeb mířících střídavě nad a pod rovinu cyklu



1.2. cis – trans diastereoizomery (geometrická izomerie)

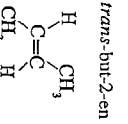
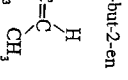
charakteristická pro:  
• sloučeniny, v nichž jsou atomy vázány dvojnou vazbou  
• cyklické sloučeniny

VOJNÁ VAZBA – pevný útvar, nedovoluje volnou otáčivost, takže substituenty vázané na dvojnou vazbu mohou zaujímat různou polohu k rovině určené dvojnou vazbou

1.2.1. DISUBSTITUOVANÉ ALKENY

cis-izomer: substituenty jsou vázány na stejnou stranu roviny určené dvojnou vazbou

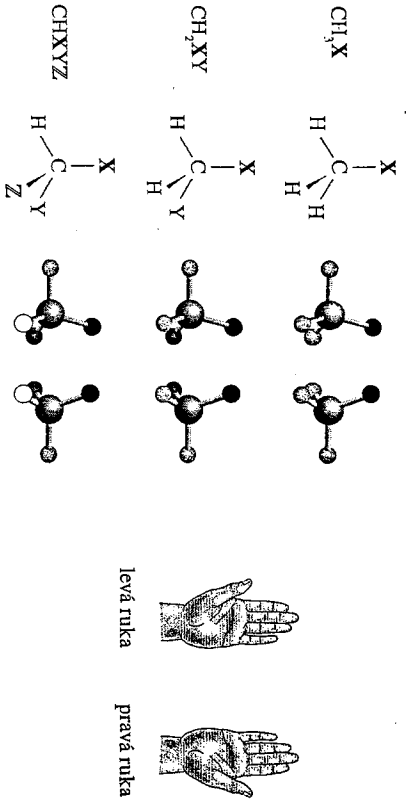
trans-izomer: substituenty jsou vázány na opačné strany roviny určené dvojnou vazbou



na izomery se liší fyzikálními vlastnostmi, stálejší je trans-izomer.

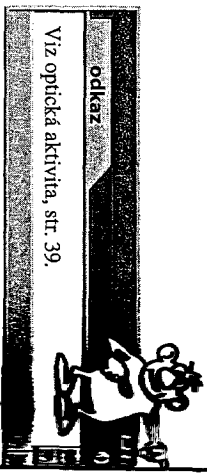
# 1. Izomerie

## 1.1.3.1. TETRAEDRICKÉ ATOMY C A JEJICH ZRCADLOVÉ OBRAZY



Molekuly  $CH_3X$  a  $CH_2XY$  jsou totožné se svými zrcadlovými obrazy.

Molekula  $CHXYZ$  je ke svému zrcadlovému obrazu ve stejném vztahu jako pravá a levá ruka ⇒ **enantiomery**.

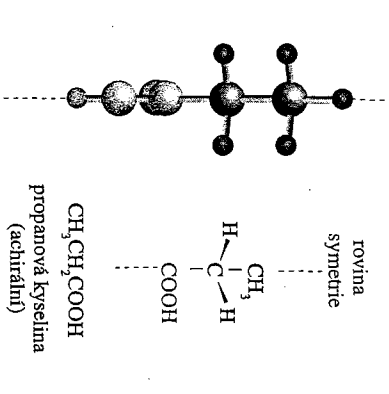


Viz optická aktivita, str. 39.

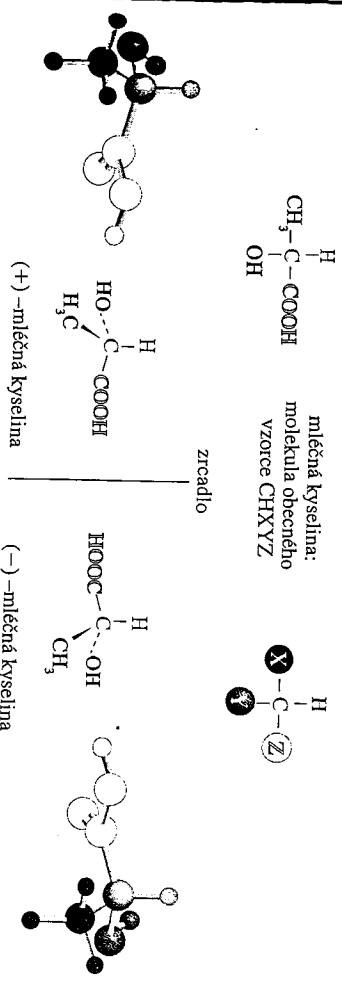
**odkaz**

Chirální molekuly nejsou totožné se svým zrcadlovým obrazem. Existují ve dvou enantiomerních formách. Chirální molekulu a její enantiomer na sebe nelze položit tak, aby se polohy všech substituentů shodovaly. Molekula nemůže být chirální, jestliže má rovinu nebo střed symetrie.

Achirální molekula má v některé ze svých možných konformací rovinu symetrie ⇒ je ztotožnitelná se svým zrcadlovým obrazem.  
Př.:



### chirální molekula – kyselina mléčná



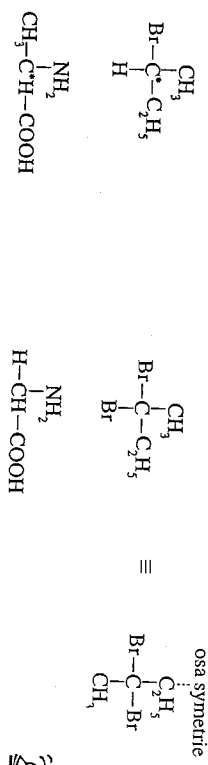
Nejčastější, ale ne jedinou příčinou chiralitly organických molekul je přítomnost atomu C, ke kterému jsou vázány čtyři různé substituenty – tzv. stereogenní centrum (centrum chiralitly).

Stereogenní centrum se někdy označuje hvězdičkou. Stereogenní centrum nemusí být jen C, ale např. i N.

(Chirální) je vlastnost celé molekuly; zatímco **stereogenní centrum** je strukturální rys části v molekule, který způsobuje chiralitu.

Vyhledávání stereogenního centra př.: chirální molekuly

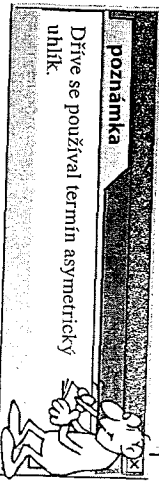
achirální molekuly



**poznámka**

Atomy C ve skupinách  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ,  $C=C$ ,  $C=O$  nemohou být stereogenními centry, protože mají nejvýše dvě stejné vazby.

Určování konfigurace na stereogenním centru – používá se stejných Cahn-Ingold-Prelogových pravidel, jako se používají pro označování konfigurace (Z), (E).



**poznámka**

Dříve se používal termín **asymetrický uhlík**.

**odkaz**

Viz str. 34.